



TITLE:

STUDIES ON STRUCTURES AND
REACTIVITIES OF CARBONIUM IONS AND
RADICALS IN CYCLOPROPYL COMPOUNDS(
Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Nishiguchi, Ikuzo

CITATION:

Nishiguchi, Ikuzo. STUDIES ON STRUCTURES AND REACTIVITIES OF CARBONIUM IONS AND RADICALS IN CYCLOPROPYL COMPOUNDS. 京都大学, 1971, 工学博士

ISSUE DATE:

1971-09-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213732>

RIGHT:

氏 名	西 口 郁 三 にし ぐち いく ぞう
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 275 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 9 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 合 成 化 学 専 攻
学位論文題目	STUDIES ON STRUCTURES AND REACTIVITIES OF CARBONIUM IONS AND RADICALS IN CYCLOPRO- PYL COMPOUNDS (シクロプロピル化合物に於けるカルボニウムイオン及びラジカル の構造及び反応性に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 庄 野 達 哉 教 授 松 浦 輝 男 教 授 三 枝 武 夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、数種のシクロプロパン誘導体の構造と反応性との関連について、炭素陽イオンおよびラジカルの化学的挙動の見地から研究を行った成果をまとめたもので、序論と4編10章の本論および摘要よりなっている。

序論ではシクロプロパン環の電子構造ならびにシクロプロパン誘導体における陽イオンおよびラジカルについての研究の歴史的背景と問題点、更に本研究の目的が簡潔に述べられている。

第1編においてはシクロプロピルカルビニルカチオンならびにラジカルの構造と反応性に関する研究をまとめている。

第1編第1章においては、一連の2-アリールシクロプロピルカルビノールの3,5-ジニトロ安息香酸エステルの加溶媒分解を研究し、その反応生成物の構造と分布、ならびに反応速度定数におよぼす置換基の効果を検討することによってシクロプロピルカルビニルカチオン中間体においてシクロプロパン環上の2位置にかなりの陽電荷が分布していること、および2位置に置換基の存在する場合においてもシクロプロピルカルビニルカチオンが Bisected 型であることを結論している。

第1編第2章においては、過(トランス-2-置換シクロプロピル)酢酸のt-ブチルエステルを数種合成し、その熱分解の研究を通じてシクロプロピルカルビニルラジカルの化学的挙動について検討を行っている。すなわち、これら一連の過酸エステルは完全なラジカル分解をすること、および反応生成物中にシクロプロパン環を保持した生成物の存在することよりこの分解反応において溶媒かごが重要な役割を持ち、この溶媒かご中においては通常極めて早いシクロプロピルカルビニルラジカル開環反応より、このラジカルの他のラジカルとの再結合反応の優先することを指摘している。

第2編においては、シクロプロピルラジカルの化学的挙動について研究を行った結果について述べている。

第2編第1章においては、ビスシクロプロパンホルミルペルオキシドの熱分解で発生させたシクロプロ

ピルラジカルによる数種のベンゼン誘導体の核シクロプロピル化反応について述べており、この反応における配向性および部分速度定数の検討によりシクロプロピルラジカルによる芳香核置換反応においてはイオンの性格の極めて少いこと、ならびにシクロプロピルラジカルは通常のアシルラジカル(p-ラジカル)よりフェニルラジカル(sp-ラジカル)に類似していることを結論している。

第2編第2章においては、数種の核置換トルエンの側鎖からの、2-フェニルシクロプロピルラジカルによる水素引き抜き反応の研究結果について述べており、反応速度におよぼす置換基効果の検討からこの反応にはイオンの性格の非常に乏しいことを指摘している。

第3編においては、シクロプロパンカルボキシラジカルの酸化的脱炭酸によるシクロプロパン環開裂の立体化学の研究結果について述べられている。第3編第1章においてはシクロプロパンカルボン酸誘導体の陽極酸化反応の反応機構について述べられている。すなわち、この反応での生成物の構造が立体特異的である事実から、シクロプロパン環の開環が Woodward-Hoffmann 則に従って立体特異的であったと推定され、その結果シクロプロパンカルボキシラジカルの電極酸化反応の機構としてこのラジカルの脱炭酸によるシクロプロピルラジカルの生成に先立ってシクロプロパンカルボキシラジカルからの電子移動によるシクロプロパンカルボキシニウムイオンの生成する機構が提案されている。

第3編第2章においては、前章で明らかにされたシクロプロパンカルボン酸の電極酸化におけるアシルオキシニウムイオン中間体の生成が電極酸化反応の特有反応であるか、あるいはシクロプロパン環にもとづく特異な反応であるかの点を検討するために2-フェニルシクロプロパンカルボン酸を四酢酸鉛で酸化した結果について述べられている。この結果によれば本反応においてはシクロプロパン環は非立体特異的に開環したと推定すべき反応生成物が得られており、シクロプロパンカルボン酸の鉛塩による酸化開裂反応においてはアシルオキシニウムイオンは生成せず、この種のカチオンの生成は電極酸化反応に特有のものであるとの考えが有力であると示唆されている。

第3編第3章においては、第2章と同様な目的の下に行なわれたトランスおよびシス-ビス(2-フェニルシクロプロパン)ホルミルペルオキシドの銅触媒の存在下における酸化反応の結果が述べられており、前章の結果と同様に本反応においてもその反応生成物はシクロプロパン環の非立体特異的な開環にもとづく生成物であることが確認されており、アシルオキシニウムイオンの生成は電極酸化反応においてのみ可能であるとの結論を与えている。

第4編においては、カチオン機構で進む数種の転位反応でのシクロプロピル基の関与についての研究結果が述べられている。

第4編第1章においては、 α -アルキルスチレンオキシドおよび α -シクロプロピルスチレンオキシドの合成と、これらの蟻酸中における酸触媒環反応について述べられており、特にこの種の反応における置換基としてのシクロプロピル基の特異性に主眼点が置かれている。すなわち α -アルキルスチレンオキシドの蟻酸との反応生成物是对应するアルデヒドとモノ蟻酸エステルであるが、出発物に光学活性なオキシドを用いた場合若干の光学活性を保持した蟻酸エステルの生成する事実から、この反応には S_N-2 型の反応機構が寄与していると推定されている。これに対して、 α -シクロプロピルスチレンオキシドを用いた場合の生成物中にはこの種のモノ蟻酸エステルは全く存在せず、シクロプロパン環の開環したジ蟻酸エステル

のみである。本章ではこの様な反応性の相違をシクロプロピル基と隣接するカチオン中心との相互作用によるカチオンの安定化の観点から説明している。

第4編第2章においては、 α -イソプロピルスチレンオキシドの若干の酸触媒メタノリシス反応について述べられており、特に酸触媒の種類により生成物の分布が著しく変化する点を反応機構の立場から説明している。

第4編第3章においては、少なくとも1個のシクロプロピル基を置換基として持つ若干のピナコールおよびハロヒドリンの酸触媒転位反応における転位基としてのシクロプロピル基の異常性について述べられている。すなわち、メチルあるいはイソプロピル基の如き通常のアシル基とシクロプロピル基とを本反応において競走的に転位させた場合ほとんど安全にシクロプロピル基のみ転位する事実を β -位置のカチオン中心とシクロプロパン環の相互作用によるカチオンの非局在化の立場から検討している。最後に摘要では、研究内容を簡潔に要約すると共に結論が述べられている。

論文審査の結果の要旨

シクロプロパン環を形成する炭素間結合は、三員環の持つ大きな歪のために通常の炭素間飽和結合とは著しく異なった電子状態を取っていると考えられている。このために、シクロプロパン環を分子中に含む化合物は極めて特異な化学的挙動を示すことが多い。一方近年において、有機化合物の反応性を、その反応に関与する結合の電子状態との関連において議論することが一つの新しい方向となりつつある。このような意味においてシクロプロピル化合物の構造と反応性との関連を詳細に研究することは有機化合物の反応性に関する理論の進歩に大きく寄与することは勿論、合成化学的な立場からも非常に興味深いものと考えられる。

この論文は、反応に関与する活性種の種類として炭素陽イオンおよびラジカルを選び、これらの活性種の反応性がシクロプロパン環を含む化合物においてその構造とどのような関連を持つかを詳細に検討すると共に、多数の新しいシクロプロパン誘導体の合成法を確立し、それらの合成化学への応用の道を開いた結果を、序論、4編10章からなる本論および摘要にまとめたものである。本研究で得られた主な成果を列挙するとつぎのとおりである。

1) 加溶媒分解によって 2-アリールシクロプロピルカルビニルカチオンを発生させ、その反応速度定数におよぼす置換基の効果の検討から、シクロプロパン環上の2位置に充分量の陽電荷の分布していると言う多年懸案の事実を始めて確認した。さらにこのカチオン中間体が Bisected 型であることを結論している。

2) 従来、非常に低い温度においてのみ存在すると言われて来たシクロプロピルカルビニルラジカルを溶媒かご中で発生させることに成功し、この不安定なラジカルを溶媒かご中においては転位に先立って捕捉することが可能なことを始めて確認し、このラジカルに興味深い性格の一端を明らかにした。

3) シクロプロピルラジカルによる芳香核のシクロプロピル化反応を行い、その配向性および部分速度定数を解析することによってシクロプロピルラジカルはこの反応においてほとんどイオンの性格を持たないことを確認し、同時にこのラジカル電子構造はアルキルラジカルよりもむしろフェニルラジカルに近

いことを推論した。さらにこの反応によって一連のフェニルシクロプロパン類を合成する新しい手段を確立した。またこのラジカルによる置換トルエン類の側鎖メチル基からの水素引抜き反応を行い、同様にイオンの性格の無いことを明らかにした。

4) シクロプロパンカルボン酸誘導体の電極酸化反応による酸化的脱炭酸反応を行い、この時にシクロプロパン環が Woodward-Hoffmann 則に従って立体規則的に開環すると言う非常に重要な事実を確認し、この電極酸化反応において中間体としてアシルオキシニウム型イオンの生成を結論すると共に、カルボン酸の電極酸化反応において従来ほとんど未知であった新しい経路の存在を始めて明らかにした。さらに同様なシクロプロパンカルボン酸の酸化脱炭酸反応を種々の金属塩を用いて行い、この場合にはシクロプロパン環が非立体規則的に開環する事実からアシルオキシニウムイオンの生成は電極酸化反応においてのみ可能であることを結論した。

5) 従来未知で、かつ非常な困難の予想される α -シクロプロピルスチレンオキシドの合成に始めて成功し、さらにこの化合物の酸触媒開環反応を行って、その反応機構をシクロプロパン環と隣接するカチオン中心との相互作用によるカチオンの安定化の見地から詳細に説明した。

6) 少なくとも1個のシクロプロピル基を置換基として持つピナコールあるいはハロヒドリン類の酸触媒転位反応におけるシクロプロピル基の転位基としての異常に高い反応性を初めて確認し、これについて従来ほとんど存在の明らかなでなかったシクロプロパン環と遠隔位置のカチオン中心との相互作用によるカチオンの非局在化の立場から一つの解釈を提出した。

以上を要するに本論文は、シクロプロパン環を分子中に含む種々の化合物の合成法を確立すると共に、それら化合物の化学的挙動においてシクロプロピル基の示す特異性を構造との関連において立体化学的ならびに反応機構的に詳細に研究して多数の重要な知見を得たものであって小員環化合物の化学に顕著な進歩をもたらすと共に、有機反応論における構造と反応性の問題に新しい分野を開拓したものであって学術上および實際上貢献するところが少くない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。